

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001999

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-149462  
Filing date: 19 May 2004 (19.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 1 9 日

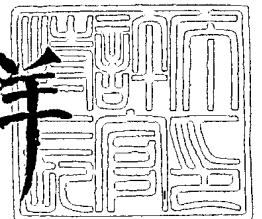
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 4 9 4 6 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 1 4 9 4 6 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 花王株式会社

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P04-042200  
【提出日】 平成16年 5月19日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C11D 1/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 柳澤 友樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 笠井 克彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 瀧口 整  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 増田 拓也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 山口 修  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000918  
    【氏名又は名称】 花王株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100095832  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 細田 芳徳  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 050739  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0012367

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

重量平均分子量が 5 0 万以上であって、構成モノマーの 6 0 モル % 以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマーを含有する衣料用洗剤組成物。

**【請求項 2】**

粉末状又は粒状である、請求項 1 記載の衣料用洗剤組成物。

**【請求項 3】**

(a) 重量平均分子量が 5 0 万以上であって、構成モノマーの 6 0 モル % 以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマー、

(b) 界面活性剤、

(c) アルカリ剤、及び

(d) 金属イオン封鎖剤を含有する請求項 1 又は 2 記載の衣料用洗剤組成物。

**【請求項 4】**

構成モノマーがアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選ばれる 1 種以上のモノマーである、請求項 1 ～ 3 いずれか記載の衣料用洗剤組成物。

**【請求項 5】**

重量平均分子量が 5 0 万以上であって、構成モノマーの 6 0 モル % 以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマーを含有するすべり性改善剤。

**【請求項 6】**

構成モノマーがアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選ばれる 1 種以上のモノマーである、請求項 5 記載のすべり性改善剤。

**【請求項 7】**

請求項 1 ～ 4 いずれか記載の衣料用洗剤組成物、又は請求項 5 もしくは 6 記載のすべり性改善剤を用いて洗濯をする方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】衣料用洗剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、衣料用洗剤組成物、すべり性改善剤、及び該衣料用洗剤組成物又は該すべり性改善剤を用いる洗濯方法に関する。

【背景技術】

【0002】

洗濯方法としては、大きく分けて手洗い洗濯と洗濯機洗濯の2種類がある。近年では洗濯機の普及により洗濯機による洗濯が増加する傾向にあるが、汚れ落ちや経済性の観点から、依然、手洗い洗濯が行われている。

【0003】

手洗い洗濯は、洗濯機による洗濯と比較した場合、汚れの落ち具合、被洗浄物の種類など、状況に応じたキメ細かい洗浄が可能となる一方、洗濯をする者にとって、肉体的、精神的疲労感を伴う。特に、被洗浄物同士をこすり合わせる「もみ洗い」は、被洗浄部位に機械力をかけやすく、最も自然な手洗い方法の1つであるが、長時間の作業は、洗濯をする者の負担となる。

【0004】

また、微視的には布等の被洗浄物は平滑でないため、これらを実際にこすりあわせると、抵抗が生じる。この抵抗は、洗浄をするものにとっては「ざらつき」、「きしみ」といった不快因子として感じられ、もみ洗い運動による体力の消耗の点からも、肉体にかかる負担をより大きくするものである。また、もみ洗い時に生じる局所的な摩擦は、人の場合は手の擦り傷、切り傷の原因となり、被洗浄物の場合は、繊維の磨耗、いわゆる「布の傷み」となって現れる。繊維の傷みは、衣類の耐用期間を短くするのみならず、汚れの付着性の点では促進因子となり、洗浄に必要な肉体的負担がさらに増加する原因となる。

【0005】

また、この摩擦抵抗は、洗濯機洗濯においては、攪拌などの機械力によって生じる繊維の傷みや、型崩れなどの原因ともなる。

【0006】

一方、従来では、洗剤の洗浄力を向上することや、汚れの洗浄物への再汚染を防止すること、等の「付着した汚れを如何に洗浄物から除去するか」という面、もしくは、洗浄後の衣類に柔軟性を付与にする等の「洗い終わった衣類がいかに仕上がるか」という面に着目した技術開発が主であり（例えば、特許文献1、2、3を参照）、前記のような手洗い洗濯時に発生する不快因子や物理的負荷、すなわち、「洗濯をする者にとっての精神的、肉体的負担」を考慮し、その改善に焦点をあてたような技術開発はこれまでされていなかった。

【特許文献1】特開平5-508889号公報

【特許文献2】特許第2620318号公報

【特許文献3】特開平7-216389号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の点に焦点をあて、再汚染性を劣化させることなく、「ざらつき」、「きしみ」といった不快因子や肉体的な疲労感が低減することができ、ハンドケアや洗浄物である衣類のケアもなしうる衣料用洗剤組成物、すべり性改善剤、及び前記衣料用洗剤組成物又はすべり性改善剤を用いた洗濯方法を提供することを目的とする。

【0008】

なお、従来の洗剤の成分である界面活性剤やポリマーの多くは、例えば、非常に濃厚な系（例えば基剤濃度として100g/L）という特殊な条件下では潤滑効果を発揮することはある。しかしながら、通常使用される洗濯液濃度（例えば基剤濃度として0.05～

5. 0g / L) においては、その効果は全くないか、僅かにあったとしても手洗い洗濯を行う場合は、上記課題を解決するのに十分ではない。例えば、前記特許文献1に記載のシリコン化合物ポリマーのように、繊維間の摩擦を低減するような効果を持つものが知られているが、通常使用する手洗い洗濯液濃度で、使用者がもみ洗い時に、特に大きな感触の変化を感じるには至らず、したがって、これらの基剤単独の効果によって手洗い洗濯が快適になることはない。また、その洗濯液を用いたもみ洗い時に生じる繊維の傷みを防止する点からも十分な効果はない。

家庭で行われる手洗い洗濯が快適に行われるためには、通常の洗濯液の濃度ですべり性を実現できることが必要である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、手洗い洗濯をより快適に行うというニーズに対して研究を重ねた結果、特定の有機ポリマーを洗濯液に添加して手洗いをするることにより、再汚染性を劣化させることなく、特に被洗浄物どうしを擦り合わせる際に特異的なすべり性が得られ、これにより手洗いにおける感触が向上し、同時に肉体的な負荷を緩和し、さらに、衣類のケア、及びハンドケアをものしうることを見出した。

【0010】

また、この有機ポリマーを洗濯液に添加して洗濯機を用いて洗浄する際にも、再汚染性を劣化させることなく、そのすべり性が衣類の傷みを防ぎ、衣類間がすべることで洗濯機中でのからまりをも防止することで、型崩れを防ぐなどの衣類ケアの効果もあることを見出した。

【0011】

即ち、本発明の要旨は、

- 〔1〕 重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマーを含有する衣料用洗剤組成物、
  - 〔2〕 粉末状又は粒状である、前記〔1〕記載の衣料用洗剤組成物、
  - 〔3〕 (a) 重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマー、  
(b) 界面活性剤、  
(c) アルカリ剤、及び  
(d) 金属イオン封鎖剤を含有する前記〔1〕又は〔2〕記載の衣料用洗剤組成物、
  - 〔4〕 構成モノマーがアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選ばれる1種以上のモノマーである、前記〔1〕～〔3〕いずれか記載の衣料用洗剤組成物、
  - 〔5〕 重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマーを含有するすべり性改善剤、
  - 〔6〕 構成モノマーがアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選ばれる1種以上のモノマーである、前記〔5〕記載のすべり性改善剤、ならびに
  - 〔7〕 前記〔1〕～〔4〕いずれか記載の衣料用洗剤組成物、又は前記〔5〕もしくは〔6〕記載のすべり性改善剤を用いて洗濯する方法
- に関する。

【0012】

本発明における「すべり性を改善する」とは、衣類間、又は繊維間等に生じる摩擦を低減することを指す。手洗いの際には、洗濯をする者が被洗濯物を手でもみ洗いする際に手で受ける（感じる）抵抗の程度に現れ、すべり性が改善されると、この抵抗を受ける（感じる）ことが少なくなり、極めてスムーズに被洗浄物どうしをこすり合わせることができ

【発明の効果】

【0013】

本発明の衣料用洗剤組成物を用いることで、通常の洗濯はもちろん、特に家庭で行われ

る手洗い洗濯をより快適にすることができるという効果が奏される。具体的には、本発明を用いることで、手洗いにおける感触が向上し、同時に肉体的な負荷を緩和し、さらに、衣類のケア及びハンドケアをもなしうるという効果が奏される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

1. 衣料用洗剤組成物

また、本発明は、衣料用洗剤組成物（以下、単に洗剤組成物という）に関する。本発明の洗剤組成物は、重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマー（以下、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーともいう）を含有する点に一つの大きな特徴があり、かかる特徴を有することで、再汚染性を劣化させることなく、家庭で行われる手洗い洗濯に使用した際に、手洗いにおける感触が向上し、同時に肉体的な負荷を緩和し、さらに、衣類のケア及びハンドケアをもなしうるという効果が奏される。

【0015】

また、洗濯機洗濯に使用する際にも、そのすべり性が衣類の傷みを防ぎ、衣類間がすべることによって洗濯機中でのからまりをも防止することで、型崩れを防ぐなどの衣類ケアの効果がある。

【0016】

本発明の洗剤組成物は、粉末、顆粒、液体、又はペースト状等のいかなる剤型でも良く、又は2次加工により凝集体、錠剤等に成形されていてもよい。洗浄性の観点からは、界面活性剤とともにアルカリ剤や金属イオン封鎖剤を含有することが好ましい。また、洗濯液の溶解性の点からは、溶解時に基剤が素早く分散することが好ましい。これらの観点から、粉末状又は粒状であることが好ましい。また、本発明におけるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーが殆ど粉末や顆粒であることから、洗剤組成物が粉末や顆粒状であることで、製剤化が容易になり、該有機ポリマー配合の自由度がより大きくなる。

【0017】

本発明の洗剤組成物の製造法としては、例えば特許庁公報10（1998）-25（7159）周知慣用技術集（衣料用粉末洗剤）や、特許3123757号に記載の製造方法が挙げられる。

【0018】

中でも、本発明の洗剤組成物としては、洗浄性とすべり性付与の両立の観点から、

(a) 重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマー、

(b) 界面活性剤、

(c) アルカリ剤、及び

(d) 金属イオン封鎖剤を含有するものが好ましい。

【0019】

なお、本発明の洗剤組成物は、洗濯方法にも好適に使用し得るものである。

具体的には、本発明の洗濯方法に使用する場合、一般の手洗い洗濯、又は洗濯機で使用する洗剤として、一般的な使用法、濃度で使うことができる。手洗い洗濯の場合は、洗濯液のすべり性の観点から、0.05g/L以上が好ましく、0.1g/L以上がより好ましく、0.5g/L以上がより好ましく、1g/L以上がより好ましく、2g/L以上がより好ましく、3g/L以上が特に好ましい。すすぎ性や、洗濯液の取り扱い性の観点から、20g/L以下が好ましく、15g/L以下がより好ましく、10g/L以下が特に好ましい。0.5g/L～10g/Lの濃度で使うことがより好ましい。また、もみ洗いをしている部分に適量本洗剤組成物をふりかける等して、水と接触させることで洗濯液としながらもみ洗いをする方法も挙げられる。本発明の洗剤組成物以外の洗剤組成物との併用、香料組成物など洗浄成分を含有しない衣類ケア用の組成物等との併用も好適に使用できる。

【0020】

以下に本発明に用いられる各成分について説明する。

2. (a) スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマー

本発明におけるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーとは、その構成モノマーの60モル%以上が、スルホン酸基及び／又は硫酸基を含有するものである。

【0021】

かかるスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するモノマーとしては例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル硫酸、硫酸化ヒドロキシエチルセルロース等のモノマー等が挙げられるが、重合性が高く、高分子量体を得やすいことから、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、スチレンスルホン酸が好ましく、AMPSが特に好ましい。これらのモノマーは単独で又は2種類以上を併用してもよい。

【0022】

スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの合成法は特に限定されず、公知の方法を選択できる。なお、重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤を添加してもよい。本発明に用いられるポリマーを得る為にAMPS又はその塩を主成分とする単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈澱重合をおこなうことも可能ではあるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶性として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行う重合を行うことが好ましい。

【0023】

前記スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーを合成するにあたり、重合開始剤として過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素などの過氧化物系開始剤を用いてもよいし、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系開始剤を用いても良いし、これらと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス型開始剤系として用いても良い、紫外線や電子線、 $\gamma$ 線などを照射して重合を開始しても良い。活性化エネルギー等を用いることが出来る。また、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。なお、これらの重合開始剤の使用量は前記ビニルモノマーに対して0.0001~5モル%が好ましく、より好ましくは0.001~1.5モル%であり、さらに好ましくは0.01~0.5モル%である。

【0024】

また、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーに含まれる、スルホン酸基及び／又は硫酸基を有するモノマー以外のモノマーに特に限定はない。該ポリマーに含まれるスルホン酸基及び硫酸基を有するモノマーとして60モル%以上であれば、「すべり性」を発現する条件でも、再汚染防止性に大きな影響を与えることがない。

【0025】

スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーは、前記の構成モノマーに加えて、以下のモノマーを共重合していても良い。

(メタ)アクリル酸[(メタ)アクリル酸は、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物のことをいう]及びその塩類、スチレンカルボン酸及びその塩類、マレイン酸系モノマー[無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、並びにマレイン酸モノアミド又はそれらの2種類以上からなる混合物]及びその塩類並びにイタコン酸及びその塩類等であり、これらから選ばれる1種以上を用いることができる。

【0026】

また、リン酸基又はその塩を有するビニルモノマーも共重合しても良い。例えば、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1~4)リン酸、ビニルホスホン酸等が挙げられる。



これらの塩類としては、金属、アンモニウム、総炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1～22のアルキル若しくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1～22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸等が挙げられ、ナトリウム、カリウムの様なアルカリ金属塩が好ましい。

#### 【0027】

さらに、以下のモノマーも使用することができる。

1. 無置換、あるいは窒素上に炭素数1～4の飽和もしくは不飽和のアルキル基又はアラキル基を有する置換（メタ）アクリルアミド類。例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-トープチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、2-（N, N-ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、3-（N, N-ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が好ましい。

#### 【0028】

2. 炭素数1～4の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基又はアラキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル類。例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-（N, N-ジメチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル等が好ましい。

#### 【0029】

3. 架橋剤。但し、ゲル化を生じさせない程度が好ましい。即ち、0～0.001モル%が好ましい。

ポリアルコール類として、ポリビニルアルコール、糖類が好ましい。

アルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖の場合、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基が好ましく、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基は、それぞれホモポリマーでも、ブロック、ランダムのコポリマーでもよい。アルキレンオキシ基の末端は、限定されず、水酸基を有していてもよく、炭化水素基を有して、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基等のエーテル結合となってもよい。炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～30、更に好ましくは1～12のアルキル基である。更に好ましくは1～3のアルキル基である。

#### 【0030】

かかるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーは、洗剤が扱う代表的な汚れ粒子である、泥やすすといった固体粒子を考えた場合、これらのいずれの汚れ粒子とも親和性が低い。このため、泥、すす、いずれの粒子が存在する場合であっても、該ポリマーの高重合体がすべり性を発現できるような濃度で洗濯浴中に存在する場合において、複数の粒子に同時に吸着して凝集の原因となったり、繊維と粒子のバインダーとなって汚れが衣類に再付着する現象を起こしにくい。すなわち本発明においては、ポリマーを構成するモノマーの内、これらのスルホン酸系モノマー、硫酸系モノマーが多いものほど好ましいポリマーである。ポリマーに含まれるスルホン酸系及び硫酸系モノマーの量は、60モル%以上が好ましく、66モル%以上がさらに好ましく、85モル%以上がさらに好ましく、95モル%以上が最も好ましい。

#### 【0031】

また、ポリマーに含まれる、スルホン酸基モノマー、硫酸基モノマー以外のモノマーに特に限定はない。ポリマーに含まれるスルホン酸基（及び硫酸基）モノマーとして60モル%以上であれば、「すべり性」を発現する条件でも、再汚染防止性に大きな影響を与えない。

#### 【0032】

スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーとしては、平均分子量が50万以上の分子が用いられる。平均分子量が大きい分子ほど、より少量で目的とする「すべり性」を実現する

ことができる。平均分子量が50万以上のポリマーであれば、洗濯液のような低い基質濃度においても十分なすべり性を付与することができる。より希薄濃度でも十分な「すべり性」を実現するという点から、平均分子量は100万以上が好ましく、150万以上がより好ましく、200万以上が更に好ましく、250万以上が更に好ましく、300万以上が更に好ましく、450万以上が更に好ましく、500万以上が更に好ましく、600万以上が特に好ましい。ただし、溶解性の観点からは、平均分子量は、2000万以下が好ましく、1400万以下がより好ましく、1000万以下が更に好ましく、750万以下が特に好ましい。

#### 【0033】

〔分子量の定義〕

スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの分子量は、同等の大きさをもつポリエチレンオキサイドの分子量をもって規定する。

#### 【0034】

分子量測定は下記測定条件のGPC法により行い、ポリエチレンオキサイド(PEO)換算の分子量を測定値とする。即ち、そのピークトップ分子量が分子量50万のポリエチレンオキサイドのピークトップ分子量より大きい場合に「平均分子量50万以上」のポリマーとして使用できる。例えば、住友精化株式会社製、「PEO-8Z」を下記の方法で測定を行った際に、ピークトップ分子量は約280万であった。本発明においては、GPC測定のピークトップを平均分子量とする。

#### 【0035】

〔GPC法 測定条件〕

カラムはPW/GMPWXL/GMPWXL(東ソー(株)製)、溶離液に0.2Mリン酸バッファー( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{pH}=7$ )/ $\text{CH}_3\text{CN}=9/1$ (重量比)を用い、カラム温度:40℃、流速:1ml/min、サンプル濃度は10~100 $\mu\text{g/ml}$ とする。検出器は、RALLSを用いる。

#### 【0036】

上記の測定を行うことで、平均分子量50万のポリエチレンオキサイドとの比較をすることは可能である。ただし、簡易的には、RID(示差屈折計)を用いたGPC分析においても平均分子量の概算値を見積もることができる。

#### 【0037】

また、本発明におけるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーは、架橋型のポリマーと非架橋型のポリマーが挙げられる。架橋性の低いものほど、溶解性が良くなり、「すべり性」の発現の点からも好ましく、また、再汚染防止性の点から好ましい。

#### 【0038】

また、本発明におけるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの好適な物性として、「水溶液が曳糸性を呈する」、「水溶液粘度が高くなる」ことが挙げられる。これらのうち、「すべり性」の発現に好適な物性は、「曳糸性」である。曳糸性の高いポリマーほど、より少量の配合量で「すべり性」を発現させることができる。本発明においては、曳糸性が高いとは、より低濃度の水溶液、及びより低い粘度の水溶液が曳糸性を呈することを意味する。分子量が高く、架橋性の低く直鎖状のポリマーほど曳糸性が高く、良く「すべり性」を発現し、本発明において好ましいポリマーである。

#### 【0039】

そして、かかる水溶液への曳糸性の付与効果が高いものほど、すなわち高曳糸性のポリマーほど、より少量で目的とする「すべり性」を実現することができる。洗濯液に曳糸性がある場合、より高い「すべり性」が実現するが、洗濯液に曳糸性が認められない場合にも、水溶液に曳糸性を付与する能力を持つポリマーを洗濯液に含有することで、目的とする「すべり性」を得ることができる。

#### 【0040】

曳糸性は、例えば、以下の「曳糸性判定法」で確認することができる。

ここで、曳糸性の判定に用いるポリマー水溶液が、せん断粘性の高い液である場合、判

定が非常に困難である。本発明において、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの曳糸性の有無は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.07重量%と無水炭酸ナトリウム0.07重量%を含有する水溶液に添加し、約500mPa・s、約200mPa・s、約100mPa・s、約20mPa (B型粘度計、25℃で測定した値)となるポリマー濃度で上記〔曳糸性判定法〕により判定し、いずれかの粘度で曳糸性を有する場合、曳糸性有機ポリマーとする。

#### 【0041】

##### 〔曳糸性判定法〕

先端内径1mmのパスツールピペット (ガラス、例えばASAHI TECHNO GLASS、IK-PAS-5P) より静かに滴下した際に、糸を曳いた水溶液を、本発明において曳糸性を呈する水溶液とする。長く糸を曳く溶液を強い (又は高い) 曳糸性を持つ水溶液とする。水溶液は25℃で、よく攪拌して判定に用い、少なくともパスツールピペットの先端を落下地点から5mm以上離して滴下を行うこととする。曳糸性の強い水溶液に関しては、より高い位置から滴下操作を行うと、より確認しやすい。滴下は複数回行って確認しても構わない。通常、滴下の際に確認される「糸」は、1mmより細いものである。本物性については、サーモハーケ社伸張粘度測定装置 CaBER1 (Capillary Breakup Extensional Rheometer) のような機器により測定することもできる。

#### 【0042】

かかる物性を有するスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーは、分子量が非常に高く、洗剤組成物に通常使用されないものである。スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーとしては、架橋型のポリマーと非架橋型ポリマーが挙げられ、中でも、非架橋型のポリマーほど高曳糸性であり、本発明において好ましい。

#### 【0043】

スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーは、その他の洗剤成分に別途添加する目的で、ポリマー単独で、又はその他の化合物とともにすべり性改善剤として製剤化されていても良い。また、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーは1種類のポリマーを使用しても良いし、2種類以上のポリマーをすべり性改善剤として同時に使用することも可能である。また、すべり性改善剤を洗剤組成物、仕上げ剤等に含有させて添加することもできる。また、すべり性改善剤を単独で洗濯に用いても良いし、洗剤組成物、仕上げ剤等とともに用いても良い。

#### 【0044】

スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーを含有するすべり性改善剤の形態は、特に限定されず粉末、顆粒、液体又はスラリー状／ペースト状等のいかなる剤型でもよく、また2次加工により凝集体、造粒物、錠剤等に成形されていても良い。これらの成形方法としては、公知の方法を用いることができる。

#### 【0045】

また、前記すべり性改善剤を本発明の洗剤組成物に添加する場合、前記洗剤組成物の形態としては、粉末、顆粒、ペースト、又はこれを2次加工した錠剤を用いることができ、中でも、粉末、顆粒形態が、水へ投入時の分散性が良く、継粉形成 (粒子の凝集体が部分的に水和すること等で粒子間接着が起こり、機械力がかかっても分散しない状態) を防ぐ点から好ましい。

#### 【0046】

すべり性改善剤の添加方法としては、特に限定はないが、すべり性改善剤として十分な効果を安定して発現するために、洗剤組成物の製造工程において、すべり性改善剤が洗剤組成物中に実用レベルで均一に分散するような添加方法が好ましい。通常の粉末洗剤製造プロセスにおいては、アフターブレンド工程 (調製した洗剤粒子等に、洗剤成分、例えば、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等を添加する工程) ですべり性改善剤を添加しても良いし、表面改質工程や、造粒工程で添加しても良い。可能であれば、スラリー配合工程での添加も好都合である。

#### 【0047】

また、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーを、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの継粉発生を抑制するため、造粒等によって他の基剤との混合物として用いることができる。ここで言う他の基剤とは、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーを十分に分散／溶解させることが可能な基剤なら何を用いてもよく、例えば、芒硝、炭酸ナトリウム、ゼオライト、ポリエチレングリコール又はアルキル硫酸塩等を適宜用いることができる。

#### 【0048】

洗剤組成物中のスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの含有量としては、手洗い洗濯性を向上させる観点から、0.1重量%を超える量が好ましく、0.3重量%以上がより好ましく、0.5重量%以上がより好ましく、1重量%以上が更に好ましく、3重量%以上が特に好ましい。また、すすぎ性、粉末物性の観点から、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下がさらに好ましい。

#### 【0049】

なお、手洗い洗濯では、被洗浄物や水量の少ない条件下で洗浄を行うことがある。このため、洗濯機で洗濯をする場合に比べて、一回に使用する洗剤組成物量が少量になることが多い。特に粉末形態のスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマー含有物と粉末洗剤粒子をアフターブレンドして得られる粉末洗剤組成物では、1回に使用される洗剤中に含有されるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマー量が安定化する点から、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの含有量は、洗剤組成物中、0.1重量%を超える量が好ましく、0.2重量%以上がより好ましく、0.3重量%以上がより好ましく、0.5重量%以上がより好ましく、0.7重量%以上がより好ましく、1重量%以上が特に好ましい。また、配合のバランスの観点から、20重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下がさらに好ましい。

#### 【0050】

また、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの使用量が安定化する点から、造粒等により他の成分との混合物とする場合、1粒子中の有効分が低下することで洗剤組成物中の該ポリマーの分散性が良好となり好適である。

#### 【0051】

### 3. その他の洗剤成分

#### <(b) 界面活性剤>

本発明に使用される界面活性剤は、従来知られている物質を使用することができる。なお洗浄性を高める点で界面活性剤は、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を主界面活性剤として使用することが好ましい。

#### 【0052】

特に陰イオン界面活性剤としては、炭素数10～18のアルキル鎖を持つ直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アルファスルフォ脂肪酸メチルエステル塩、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、アルキル又はアルケニルリン酸エステル又はその塩等のアルカリ金属塩が好ましく、牛脂やヤシ油由来の脂肪酸塩を配合してもよい。中でもアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩が好ましく、特に、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。陰イオン界面活性剤は、本発明に規定される有機ポリマーの「曳糸性」、また有機ポリマーによる「すべり性付与効果」を更に高める効果をもつ。この点から、洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤の含有量は、5重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましく、15重量%以上がより好ましく、20重量%以上がさらに好ましい。また、粉末物性の観点から、40重量%以下が好ましく、35重量%以下がより好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、26重量%以下が特に好ましい。

#### 【0053】

また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン〔好ましくはオキシエチレン及び／又はオキシプロピレン〕アルキルエーテルが好適である。ポリオキシエチレン

アルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキシド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコシド、脂肪酸グリセリンモノエステルも使用できる。非イオン性界面活性剤は、耐硬水性が良好であるうえに、皮脂汚れなどの油性汚れの洗浄力が際立っており 15 重量%以下の使用が好ましい。

#### 【0054】

本発明の洗剤組成物には、さらにベタイン型両性界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、石鹼、陽イオン界面活性剤等の界面活性剤も適宜配合することができる。

#### 【0055】

##### < (c) アルカリ剤 >

本発明に使用されるアルカリ剤としては、従来知られているアルカリ剤を配合することが好ましい。洗浄性の点からは、アルカリ剤を配合することが好ましい。アルカリ剤としては、デンス灰やライト灰と総称される炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、並びに J I S 1 号、2 号、3 号等の非晶質のアルカリ金属珪酸塩、結晶性アルカリ金属珪酸塩が挙げられる。アルカリ金属塩は、本発明に規定される有機ポリマーによる「すべり性」を更に高める効果をもつ。この点から、洗剤組成物中のアルカリ金属塩の含有量は、1 重量%以上が好ましく、5 重量%以上がより好ましく、また、配合のバランスの観点から、40 重量%以下が好ましく、30 重量%以下がより好ましい。

#### 【0056】

##### < (d) 金属イオン封鎖剤 >

ビルダーとして、金属封鎖剤を洗剤組成物に配合し、洗濯水中の硬度成分を捕捉することは、洗浄性の点から非常に効果的である。また、金属イオン封鎖剤は、本発明に規定されるポリマーによる「すべり性」を更に高める効果を持つ。特にカルシウムイオン捕捉能  $100 \text{ mg CaCO}_3 / \text{g}$  以上である金属イオン封鎖剤を配合することがより効果的である。かかる金属イオン封鎖剤としては、結晶性アルミノ珪酸塩、結晶性珪酸ナトリウム、アクリル酸-マレイン酸共重合体、トリポリリン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸、メチルグリシン二酢酸が挙げられる。ただし、炭酸ナトリウム、非晶質珪酸ナトリウムは、本発明においては金属イオン封鎖剤に含まれないこととする。洗剤組成物中の金属イオン封鎖剤の含有量は、洗浄性の観点から、1 重量%以上が好ましく、5 重量%以上がより好ましく、10 重量%以上がさらに好ましく、20 重量%以上が特に好ましい。また、配合のバランスの観点から、50 重量%以下が好ましく、40 重量%以下がより好ましく、35 重量%以下がより好ましい。

#### 【0057】

##### < (e) 過酸化水素放出無機塩 >

また、所謂「手荒れ」を防止する観点から、洗剤組成物としては、水中で過酸化水素を放出する無機塩（以下、過酸化水素放出体ともいう）の含有量が 15 重量%以下であるものが好ましい。

#### 【0058】

過酸化水素放出体としては、特に限定されるものではないが、例えば過炭酸塩、過ホウ酸塩、過磷酸塩、過珪酸塩等が挙げられる。本発明の洗剤組成物中の過酸化水素放出体の含有量は 15 重量%以下であれば、組成物を溶解して洗濯液とした際も、手荒れを起こすことなく洗濯をすることができる。この点から、好ましくは 15 重量%以下であることが好ましく、10 重量%以下がより好ましく、5 重量%以下が更に好ましく、2.5 重量%以下が特に好ましい。

#### 【0059】

##### < (f) その他のポリマー >

また、本発明の洗剤組成物や本発明に用いられる洗濯液には、曳糸性を有するポリマー以外に、従来知られる分子量数千～数十万の有機ポリマー、例えば、カルボン酸系ポリマー、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

#### 【0060】

#### <カルボン酸系ポリマー>

カルボン酸系ポリマーは、金属イオンを封鎖する機能を有する他、固体粒子汚れを洗濯浴中へ分散させる作用がある。カルボン酸系ポリマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のホモポリマーないしコポリマーであり、コポリマーとしては上記モノマーとマレイン酸とを共重合したものが好適であり、分子量が5000～2万のものが好ましい。

#### 【0061】

#### <ポリエチレングリコール>

ポリエチレングリコールは、固体粒子汚れを洗濯浴中へ分散させる作用がある。分子量は1000～2万のものが好ましい。

#### 【0062】

#### <カルボキシメチルセルロース>

カルボキシメチルセルロースは、固体粒子汚れを洗濯浴中へ分散させる作用がある。分散性の点から、分子量は数千～数十万、エーテル化度0.2～1.0のものが好ましい。

#### 【0063】

#### <(g) その他添加剤>

本発明の洗剤組成物には、酵素、香料、蛍光染料、色素等も適宜配合することができる。

#### 【0064】

#### 4. 洗濯方法

本発明は、洗濯方法に関する。本発明の洗濯方法は、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーを含有する洗剤組成物、或いはスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーを含有するすべり性改善剤を用いて洗濯を行う工程を有する点に特徴があり、かかる特徴を有することで、被洗浄物間にすべり性が得られ、被洗浄物の繊維などの傷みを抑制する効果（所謂、衣類の傷みのケア効果）が発現される。洗濯が手洗いの場合、これにより感触が向上し、快適な手洗い洗濯が実現するという効果が発現される。さらに、被洗浄物と手が擦れ合うことにより生じる手の切り傷、擦り傷等を抑制する効果（所謂ハンドケア効果）が発現される。

#### 【0065】

本発明においては、スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの分子量が大きくなるほど、またその洗濯液中での含有量が大きくなるほど、すべり性が向上する一方、洗濯液の曳糸性も向上するため、より快適な洗濯が実現する。

#### 【0066】

#### 〔洗濯液の曳糸性の定義〕

本発明の洗濯方法における洗濯液は、曳糸性を呈するか、又はそれを希釈した状態の水溶液であることが好ましい。ここで、曳糸性が確認された洗濯液を希釈し、仮にその洗濯液についての曳糸性の確認が困難であっても、かかる洗濯液では、洗濯時に、衣類間に潤滑層が存在するため、すべり性が付与され、被洗浄物の繊維などの傷みを抑制する効果が実現する。洗濯が手洗いである場合、曳糸性によりさらに快適な手洗い洗濯が実現する。したがって、この曳糸性を呈する洗濯液は、単なる増粘した水溶液やそれを希釈した状態の水溶液と比べて、特性の点で大きく異なるものである。曳糸性は前記〔曳糸性判定法〕により同様に定義される。

#### 【0067】

本発明に用いられる洗濯液としては、前記のような曳糸性を有する洗濯液をさらに水で希釈した状態の洗濯液を使用することができる。

#### 【0068】

本発明に用いられる洗濯液は、すべり性の観点からは、曳糸性が認められる最低濃度の1/1000以上が好ましく、1/500以上がより好ましく、1/200以上がより好ましく、1/100以上がより好ましく、1/50以上がより好ましく、1/20以上が特に好ましい。洗濯液の取り扱い性や経済性の観点から、洗濯液は、曳糸性が認められる最低濃度の500倍以下が好ましく、100倍以下が好ましく、50倍以下が好ましく、

20倍以下が好ましく、10倍以下が好ましく、5倍以下が好ましく、2倍以下が好ましく、1倍以下が特に好ましい。

【0069】

かかる洗濯液又はその希釈液中におけるスルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの濃度は、通常、高いすべり性を得る観点から、2mg/L以上が好ましく、5mg/L以上がより好ましく、10mg/L以上がより好ましく、20mg/L以上が更に好ましく、50mg/L以上が特に好ましい。また、溶液としての取り扱い性の観点から、5000mg/L以下が好ましく、2500mg/L以下がより好ましく、1000mg/Lがより好ましく、500mg/L以下がより好ましく、250mg/L以下が特に好ましい。

【0070】

洗濯液のpHは、洗浄性の観点から、9.5以上が好ましく、10.0以上がより好ましい。ここでpHは、衣類を入れていない状態で、温度25℃、硬度0-DHで測定されるものとする。pHの上限は、安定性、手荒れ等の観点から、11.0以下が好ましい。

【0071】

ここで、洗濯液とは、洗剤組成物が溶解・懸濁された、等の洗濯を行うための液をいう。なお、洗剤組成物に含有される有機ポリマー以外の成分・洗剤組成物の形態・その製造法には特に限定はなく、前記のすべり性改善方法において使用されるものと同様のものであればよい。

【0072】

また、本発明の洗濯方法においては、洗濯を行う環境、被洗浄物の種類、被洗浄物の量、水量及び容器中で洗濯を行う場合は、その容器サイズ等に限定はなく、すべての環境においてその効果を発現できる。

【実施例】

【0073】

＜スルホン酸基及び／又は硫酸基ポリマーの合成＞

合成例1：合成ポリマー（1） [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのホモポリマー] の合成例

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム50.3g、水酸化ナトリウム32.4g、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミダイン）ジヒドロクロライド（V-50、和光純薬工業（株）製）3.95gをイオン交換水135gに溶解させたものを窒素雰囲気下で50℃に昇温し1時間攪拌した。その後、70℃まで昇温し8時間攪拌し、イオン交換水360gを加えたものを、エタノール2700gで再沈澱させた。得られた固形分を減圧乾燥機（90℃、24時間）にて乾燥させて無色固体状ポリマーを55.0g（収率98.8%）得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量150万（ポリエチレングリコール換算、カラム：GMPWXL+GMPWXL、展開溶媒：0.2Mリン酸バッファー／CH<sub>3</sub>CN=9/1（重量比）、濃度：0.05mg/mL、流速：0.5mL/min、40℃、以下同じ条件で重量平均分子量を測定）であった。

【0074】

合成例2：合成ポリマー（2） [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのホモポリマー] の合成例

シュガーエステル（S-770、三菱化学フーズ（株））1.00gをn-ヘキサン185gに溶解させたものに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム20.0g、水酸化ナトリウム3.86g、過硫酸アンモニウム0.055gをイオン交換水50gに溶解させたものを分散させ、窒素雰囲気下で60℃に昇温し攪拌した。その後、60℃を保ちながら2時間攪拌し、減圧乾燥機（50℃、12時間）にて乾燥させて無色固体状ポリマーを22.0g（収率99.1%）得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量300万であった。

【0075】

合成例 3: 合成ポリマー (3) [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのホモポリマー] の合成例

シュガーエステル (S-770、三菱化学フーズ (株)) 6.00 g を n-ヘキサン 50 g に溶解させて窒素雰囲気下で 70℃ に昇温したところに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 665 g、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミダイン) ジヒドロクロライド (V-50、和光純薬工業 (株) 製) 0.80 g をイオン交換水 590 g に溶解させたものを 10℃ 以下に保ちながら 1 時間かけて滴下し分散させ、70℃ を保ちながら 30 分攪拌した。その後、減圧乾燥機 (50℃、12 時間) にて乾燥させて無色固体状ポリマーを 664 g (収率 99.8%) 得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量 600 万であった。また、該ポリマーの 1.0 重量% の水溶液で曳糸性が認められた。

#### 【0076】

合成例 4: 合成ポリマー (4) [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム/アクリル酸ナトリウム=95:5 (モル比) の共重合体] の合成例

シュガーエステル (S-770、三菱化学フーズ (株)) 6.00 g を n-ヘキサン 800 g に溶解させて窒素雰囲気下で 70℃ に昇温したところに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 600 g、水酸化ナトリウム 160 g、アクリル酸 10 g、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミダイン) ジヒドロクロライド (V-50、和光純薬工業 (株) 製) 2.40 g をイオン交換水 510 g に溶解させたものを 10℃ 以下に保ちながら 1 時間かけて滴下し分散させ、70℃ を保ちながら 30 分攪拌した。その後、乾燥させて無色固体状ポリマーを 672 g (99.4%) 得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量 400 万であった。また、該ポリマーの 1.0 重量% の水溶液で曳糸性が認められた。

#### 【0077】

合成例 5: 合成ポリマー (5) [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム/アクリル酸ナトリウム=95:5 (モル比) の共重合体] の合成例

シュガーエステル (S-770、三菱化学フーズ (株)) 6.00 g を n-ヘキサン 800 g に溶解させて窒素雰囲気下で 70℃ に昇温したところに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 600 g、水酸化ナトリウム 160 g、アクリル酸 10 g、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミダイン) ジヒドロクロライド (V-50、和光純薬工業 (株) 製) 0.80 g をイオン交換水 510 g に溶解させたものを 10℃ 以下に保ちながら 1 時間かけて滴下し分散させ、70℃ を保ちながら 30 分攪拌した。その後、乾燥させて無色固体状ポリマーを 674 g (99.7%) 得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量 620 万であった。また、該ポリマーの 1.0 重量% の水溶液で曳糸性が認められた。

#### 【0078】

<洗剤組成物の調製>

(調製例 1)

水 325 kg、50 重量% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 200 kg、40 重量% の 2 号珪酸ナトリウム水溶液 125 kg、炭酸ナトリウム 50 kg、トリポリリン酸ナトリウム 50 kg、硫酸ナトリウム 150 kg、ポリエチレングリコール 5 kg、40 重量% のアクリル酸/マレイン酸コポリマー水溶液 6.25 kg、CBS 型蛍光染料 2.5 kg、ゼオライト 100 kg を混合して均質なスラリーを調製した後、スラリーを噴霧乾燥し、洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物の物性の評価を以下の方法に従って行なった。

#### 【0079】

<手洗い洗濯評価方法>

◎手洗い洗濯条件

25℃ に調整した 8.9 mg CaCO<sub>3</sub> /L に相当する 2 L の硬水 (Ca/Mg モル比 7/3) を直径 30 cm、深さ 13 cm、容量 8.2 L のポリプロピレン製洗面器 (ヤザ



キ製)の中に満たし、洗剤組成物 15 g を水中に投入した後、水が洗面器より飛散しない程度に手によって攪拌し続けた。攪拌開始から 30 秒後に綿 100% の T シャツ (グンゼ製白、L サイズ) を洗面器の中の洗濯液に T シャツの胸部を両手で握り、T シャツの胸部同士を擦り合わせた。このとき擦り合わせる部分は洗濯液から出した状態で行った。3 回から 5 回擦り合わせる毎に一旦洗濯液に擦りあわせる部分を浸した。擦り合わせるときの擦り易さをすべり性として判定し、1~5 ランクとした。上記の調整水のみでこの評価を行った場合、T シャツのしわがすべり性を阻害し、また擦り合わせる部分に泡がないため非常に擦りにくく、すべり性が悪かった。このときをすべり性: 1 とした。各ランクの状態を下に示す。

ランク 1: すべり性が非常に低く、きしみ感があり、手洗い洗濯が非常にしにくい。

ランク 2: すべり性が低く、きしみ感があり、手洗い洗濯がしにくい。

ランク 3: すべり性が中程度できしみ感がなく、手洗い洗濯ができる。

ランク 4: すべり性が高く、きしみ感がなく、手洗い洗濯がしやすい。

ランク 5: すべり性が非常に高く、きしみ感がなく、手洗い洗濯が非常にし易い。

なお、上記試験において、6 人の専門のパネラーによる評価結果の平均値を求めランクとした。

#### 【0080】

##### <カーボン再汚染防止性評価方法>

洗浄剤組成物 5.0 g を、40℃の使用水 ( $\text{CaCl}_2$ : 55.42 mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 43.51 mg/L) 1000 mL に溶解させた。次にこれに日本油化学協会選定のカーボンブラック (旭カーボン (株) 製、旭洗浄用カーボンブラックが好適) 0.25 g を添加し、 $26 \pm 1.5$  kHz の超音波を 5 分間照射してカーボンブラックを均一に分散させた。次にこれを 20℃にてかき混ぜ式洗浄力試験機 (ターゴトメータ: Terg-O-Tometer) の試料カップに移し、6 cm×6 cm の木綿の白布 (日本油化学協会選定の標準品、洗濯科学協会が販売する #2023 布) 5 枚を入れて回転速度  $100 \pm 5$  r/m で 10 分間攪拌した。次に木綿の白布を取り出し、含水率が 200 重量%以下になるように軽く手で絞ってから、40℃の使用水 ( $\text{CaCl}_2$ : 55.42 mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 43.51 mg/L) 1000 mL に入れ、かき混ぜ式洗浄力試験機 (回転速度  $100 \pm 5$  r/m) を用いて 3 分間濯ぎ、この濯ぎ操作を計 2 回行なった。次に風乾後、アイロン仕上げを行って、550 nm における反射率を測定 (日本電色工業 (株) 製 300A) した。次式によって再汚染防止率を求め、以下の基準で評価した。

再汚染防止率 (%) = [ (試験後の木綿の白布の反射率) / (試験前の木綿の白布の反射率) ] × 100

評価基準 ○: 再汚染防止率が 60% 以上

×: 再汚染防止率が 60% 未満

#### 【0081】

##### <泥再汚染防止性評価方法>

洗浄剤組成物 5.0 g を、40℃の使用水 ( $\text{CaCl}_2$ : 55.42 mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 43.51 mg/L) 1000 mL に溶解させた。次にこれに泥 (200 mesh の篩いを通過した園芸用鹿沼赤土 [ (株) 国幸園 (大阪府和泉市善正町 10) から購入] 2.5 g を添加し、均一に分散させた。次にこれを 20℃にてかき混ぜ式洗浄力試験機 (ターゴトメータ: Terg-O-Tometer) の試料カップに移し、6 cm×6 cm の木綿の白布 (日本油化学協会選定の標準品、洗濯科学協会が販売する #2023 布) 5 枚を入れて回転速度  $100 \pm 5$  rpm で 10 分間攪拌した。次に木綿の白布を取り出し、含水率が 200 重量%以下になるように軽く手で絞ってから、40℃の使用水 ( $\text{CaCl}_2$ : 55.42 mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 43.51 mg/L) 1000 mL に入れ、かき混ぜ式洗浄力試験機 (回転速度  $100 \pm 5$  r/m) を用いて 3 分間濯ぎ、この濯ぎ操作を計 2 回行なった。次に風乾後、アイロン仕上げを行って、460 nm における反射率を測定 (日本電色工業 (株) 製 300A) した。次式によって再汚染防

止率を求め、以下の基準で評価した。

再汚染防止率 (%) = [ (試験後の木綿の白布の反射率) / (試験前の木綿の白布の反射率) ] × 100

評価基準 ○: 再汚染防止率が 66% 以上

×: 再汚染防止率が 66% 未満

【0082】

(比較例 1)

調製例 1 で得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク: 2、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○の洗剤組成物であった。

【0083】

(調製例 2)

水 325 kg、50 重量% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 240 kg、アルコールエトキシレート (EO: 平均 8 モル付加) 6 kg、40 重量% の 2 号珪酸ナトリウム水溶液 75 kg、炭酸ナトリウム 50 kg、硫酸ナトリウム 186.5 kg、ポリエチレングリコール 5 kg、CBS 型蛍光染料 2.5 kg、ゼオライト 100 kg を混合して均質なスラリーを調製した後、スラリーを噴霧乾燥し、洗剤組成物を得た。

【0084】

(比較例 2)

調製例 2 で得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク: 2、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○の洗剤組成物であった。

【0085】

(調製例 3)

水 465 kg、50% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 48 kg、40 重量% のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 135 kg、炭酸ナトリウム 120 kg、硫酸ナトリウム 60 kg、亜硫酸ナトリウム 9 kg、CBS 型蛍光染料 3 kg、ゼオライト 300 kg を混合し均質なスラリーを得た。このスラリーを噴霧乾燥し、ベース顆粒を得た。

【0086】

このベース顆粒 100 重量部と、アルコールエトキシレート (EO: 平均 6 モル付加) 15 重量部とアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 15 重量部とポリエチレングリコール 1 重量部と水 3 重部からなる混合液とを攪拌混合し、洗剤組成物を得た。

【0087】

(比較例 3)

調製例 3 で得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク: 2、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○の洗剤組成物であった。

【0088】

(実施例 1)

調製例 2 で得られた洗剤組成物 4.0 kg をコンクリートミキサー (光洋機械産業 (株) 製、容量 40 L) に投入し、続いて合成例 1 の合成ポリマー 1 を 720 g、DM 型蛍光染料 (チバガイギー社製、チノパール DMA) を 2 g、香料を 12 g 添加し、傾斜角 30°、回転数 20 r/m で 3 分間混合して、洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク 4、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○であった。

【0089】

(実施例 2)

調製例 3 で得られた洗剤組成物 4.0 kg をコンクリートミキサー (光洋機械産業 (株) 製、容量 40 L) に投入し、続いて合成例 2 の合成ポリマー 2 を 360 g、カルボキシメチルセルロース (日本製紙ケミカル社製: F10MC) を 200 g、過炭酸ナトリウム含有粒子 (特開 2000-256699 号公報の段落 0019 記載の漂白剤粒子) を 84 g、セルラーゼ (セルザイム造粒物、ノボザイムズ社製) を 4 g、香料を 12 g 添加し、傾斜角 30°、回転数 20 r/m で 3 分間混合して、洗剤組成物を得た。得られた洗剤組

成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク 4、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○であった。

【0090】

(実施例 3)

調製例 1 で得られた洗剤組成物 4. 0 k g をコンクリートミキサー（光洋機械産業（株）製、容量 4 0 L）に投入し、続いて合成例 3 の合成ポリマー 3 を 1 2 0 g、カルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製：F 1 0 M C）を 1 6 0 g、プロテアーゼ（カンナーゼ（造粒物）、ノボザイムズ社製）を 8 g、蛍光染料（チバガイギー社製、チノパール C B S - X）を 4 g、香料を 1 6 g 添加し、傾斜角 3 0 °、回転数 2 0 r / m で 3 分間混合して、洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク 5、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○であった。

【0091】

(実施例 4)

調製例 2 で得られた洗剤組成物 4. 0 k g をコンクリートミキサー（光洋機械産業（株）製、容量 4 0 L）に投入し、続いて合成例 4 の合成ポリマー 4 を 3 2 0 g、過炭酸ナトリウム含有粒子（特開 2 0 0 0 - 2 5 6 6 9 9 号公報の段落 0 0 1 9 記載の漂白剤粒子）を 4 8 g、ラウロイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムの造粒物（特開 2 0 0 0 - 2 5 6 6 9 9 号公報の段落 0 0 1 8 記載の漂白活性剤粒子）を 2 0 g、カルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製：F 1 0 M C）を 1 2 0 g、セルラーゼ（セルザイム造粒物、ノボザイムズ社製）を 4 g、プロテアーゼ（カンナーゼ造粒物、ノボザイムズ社製）を 8 g、香料を 1 6 g 添加し、傾斜角 3 0 °、回転数 2 0 r / m で 3 分間混合して、洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク 5、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○であった。

【0092】

(実施例 5)

調製例 1 で得られた洗剤組成物 4. 0 k g をコンクリートミキサー（光洋機械産業（株）製、容量 4 0 L）に投入し、続いて合成例 5 の合成ポリマー 5 を 6 0 g、セルラーゼ（セルザイム造粒物、ノボザイムズ社製）を 8 g、蛍光染料（チバガイギー社製、チノパール C B S - X）を 6 g、香料を 1 2 g 添加し、傾斜角 3 0 °、回転数 2 0 r / m で 3 分間混合して、洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物のすべり性、再汚染防止性を表 1 に示す。すべり性ランク 5、泥再汚染防止性○、カーボン再汚染防止性○であった。

【0093】

実施例 1 ～ 5 で行なった洗濯では、比較例 1 ～ 3 の場合に比べて、「ざらつき」、「きしみ」といった不快因子や肉体的な疲労感が低減されていることが有意に感じ取れるほど顕著な差があった。また、実施例 1 ～ 5 で行なった洗濯では、手あれも生じず、かつ洗濯物にも型崩れなども生じていなかった。

【0094】

【表1】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
洗剤組成物の組成 (重量部)	ベース洗剤	100.0					100.0		100.0
	調製例 1								
	調製例 2		100.0		100.0			100.0	
	調製例 3			100.0		100.0			
	カボキナチルセチル(OMC)					5.0	4.0	3.0	
	STPP								
	セテール					0.1		0.1	0.2
	ナリール						0.2	0.2	
	過炭酸トリウム 含有粒子					2.1		1.2	
	ナリールベンゼンカルボン酸トリウム 造粒物							0.5	
ポリマー	蛍光染料				0.05		0.1		0.15
	香料				0.3	0.3	0.4	0.4	0.3
	合成剤マ-1 AMPS (平均分子量150 万)				18.0				
	合成剤マ-2 AMPS (平均分子量300 万)					8.0			
	合成剤マ-3 AMPS (平均分子量600 万)						3.0		
	合成剤マ-4 AMPS/AA (平均分子量400 万)							8.0	
	合成剤マ-5 AMPS/AA (平均分子量620 万)								1.5
	スベリ性ランク	2	2	2	4	4	5	5	5
	再汚染防止性								
	泥再汚染防止性	○	○	○	○	○	○	○	○
	カーボン再汚染防止性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0095】

表中、AMPSは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを示し、AAはアクリル酸ナトリウムを示す。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 6 】

本発明の衣料用洗剤組成物は、特に手洗い洗濯に好適に使用することができる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】再汚染性を劣化させることなく、「ざらつき」、「きしみ」といった不快因子や肉体的な疲労感が低減することができ、ハンドケアや洗浄物である衣類のケアもなしうる衣料用洗剤組成物、すべり性改善剤、及び前記衣料用洗剤組成物又はすべり性改善剤を用いた洗濯方法を提供すること。

【解決手段】重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマーを含有する衣料用洗剤組成物、重量平均分子量が50万以上であって、構成モノマーの60モル%以上がスルホン酸基及び／又は硫酸基を有するポリマーを含有するすべり性改善剤、並びに前記衣料用洗剤組成物又は前記すべり性改善剤を用いて洗濯をする方法。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 1 4 9 4 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社